

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-146588

(43)Date of publication of application : 06.06.1995

(51)Int.Cl. G03G 9/087

(21)Application number : 06-135975

(71)Applicant : XEROX CORP

(22)Date of filing : 17.06.1994

(72)Inventor : KMIECIK-LAWRYNOWICZ GRAZYNA E
PATEL RAJ D

(30)Priority

Priority number : 93 82741 Priority date : 25.06.1993 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To directly, easily and cost effectively produce toner compsns. have excellent dispersion stability and narrow GSD and are capable of controlling particle forms over a wide range.

CONSTITUTION: A pigment dispersion composed of pigments and an ionic surfactant is produced in water. This pigment dispersion is sheared together with a polymer latex contg. a resin of a submicron size, the paired ionic surfactant having the charge polarity reverse from the charge polarity of this ionic surfactant and a nonionic surfactant to flocculate the particles formed of the pigments and the resin or to cause the hetero-solidification thereof, by which the compounded dispersion of a uniform solid content is formed. This compd. is agitated and heated to form electrostatically bonded flocs. The floe particles are heated to a temp. higher than the glass transition temp. of the resin, by which the fused toner particles are formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.05.2006

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-146588

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/ 08	3 8 1 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平6-135975

(22) 出願日 平成6年(1994)6月17日

(31) 優先権主張番号 0 8 2 7 4 1

(32) 優先日 1993年6月25日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000798

ゼロックス コーポレーション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72) 発明者 グラジナ イー、クミエチックーロリノウ
イツツ

カナダ国 エル7エム 1アール1 オン

タリオ州バーリントン パークゲート ク

レセント 3067

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造法

(57) 【要約】

【目的】 優れた顔料分散性と狭いGSDを有し、且つ、粒子形態を広い範囲で制御しうるトナー組成物を、直接、簡単に、高収率で経済的に製造する。

【構成】 顔料、イオン性界面活性剤で構成された顔料分散体を水中で製造し、該顔料分散体を、サブミクロンサイズの樹脂、前記イオン性界面活性剤と逆の電荷極性を有する対イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤とを含むポリマーラテックスと共に剪断して、顔料、樹脂で形成された粒子を凝集又はヘテロ凝固させて固形分の均一な配合分散物を形成し、配合物を攪拌且つ加熱して、静電的に結合した凝集体を形成させ、前記凝集体粒子を樹脂のガラス転移温度より高い温度に加熱して融合したトナー粒子を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) 顔料、イオン性界面活性剤及び任意成分として荷電制御剤で構成された顔料分散体を水中で製造すること、

(ii) 該顔料分散体を、サブミクロンサイズの樹脂、前記イオン性界面活性剤と逆の電荷極性を有する対イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含むポリマーラテックスと共に剪断し、それによって、顔料、樹脂、荷電制御剤粒子から形成された粒子を凝集又はヘテロ凝固させ、水及び界面活性剤中に顔料、樹脂、任意成分としての荷電制御剤粒子の固形分の均一な配合分散物を形成すること、

(iii) (a) 前記剪断した配合物を連続的に攪拌し且つ加熱して、静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成すること、又は、

(iii) (b) 前記配合物をさらに剪断し、静電的に結合し、十分に充填された凝集体を形成すること、又は、

(iii) (c) 前記配合物を加熱しながら連続的に剪断し、凝集したフレーク状の粒子を形成すること、

(iv) 前記形成した凝集体粒子を略樹脂の Tg 温度より高い温度に加熱して融合したトナー粒子を形成すること、及び、任意の下記の工程、

(v) 前記トナー粒子を、水と界面活性剤から分離すること、及び、

(vi) 前記トナー粒子を乾燥すること、
とを含む、制御された粒度及び選択された形態を有するトナー組成物の製造方法。

【請求項 2】 (i) 顔料とイオン性界面活性剤とで構成される顔料分散体を製造すること、

(ii) 前記顔料分散体を、平均体積粒径が約 0.05 から約 1 μm であるサブミクロンサイズの樹脂を、前記イオン性界面活性剤と逆の電荷極性を有する対イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含むポリマーラテックスと共に剪断し、それによって、顔料と樹脂から形成された粒子を凝集又はヘテロ凝固させて、均一な固形分散物を形成すること、

(iii) (a) 前記剪断した配合物を攪拌及び加熱して、静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成すること、又は、

(iii) (b) 前記配合物をさらに 2 ～ 約 24 時間剪断し、静電的に結合し、密に詰まった凝集体を形成すること、又は、

(iii) (c) 前記配合物を加熱しながら剪断し、フレーク状の凝集した粒子を形成すること、及び、

(iv) 静電的に結合した凝集体粒子を、略樹脂粒子の Tg 即ち、ガラス転移温度よりも高い温度に加熱し、融合したトナー粒子を得ること、
とを含む、トナー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般的には、トナー処理法に関し、より詳細には所望の形態を有するトナー組成物を製造するための凝集及び融合法に向けられる。各具体例において本発明は、公知の微粉末化及び／又は分級の各方法を用いないトナーの経済的製造に関し、約 1 ～ 約 25 μm 、好ましくは約 1 ～ 約 10 μm の平均体積直径と、例えば、コールター・カウンタで測定して約 1.16 ～ 約 1.30 の狭い GSD とを有するトナー組成物が得られる。さらに、トナー粒子の形態が、ぶどうの房の形状から、カリフラワー状、ラズベリー状、ポテト状、そして、完全に球状の粒子にいたるまで、調整又は予め選択しうる。得られたトナーは、カラープロセスやリソグラフィを含む公知の電子写真式画像形成及び印刷のために選択しうる。具体例においては、本発明は以下の工程を含むプロセスに関する。即ち、顔料及び任意的に荷電制御剤又は電荷調整添加剤を、イオン性界面活性剤を約 0.01 % (以下、特に表示しないかぎり重量 % を表す) から約 10 % の量で含む水性混合物に分散すること、及び、この混合物を高剪断力で、例えば、約 0.01 μm から約 2 μm の体積平均径の樹脂粒子を、前記顔料分散体のイオン性界面活性剤と逆の電荷をもつ対イオン性界面活性剤約 0.01 % ～ 約 10 % 及び非イオン性界面活性剤 0 % ～ 約 5 % を含む水溶液中に懸濁して構成したラテックス混合物と混合し、これによって、樹脂粒子、顔料粒子及び任意的な電荷調整粒子を凝集させ、次に、(a) 250 rpm ～ 600 rpm で攪拌するか、又は (b) 樹脂の Tg (ガラス転移温度) の約 40 °C から約 5 °C より低い温度、好ましくは Tg の約 20 °C から約 5 °C より低い温度に加熱しながら攪拌するか、又は (c) 凝集した混合物を、例えば、20 rpm ～ 400 rpm で摩擦することにより剪断力を加える (剪断する)、又は (d) 凝集した混合物を加熱しながら剪断力を加える。ここで、前記凝集した混合物は、約 1 ～ 約 10 μm の体積平均粒径で、樹脂、顔料及び付加的な電荷調整粒子を含んだ静電的に結合した凝集体と考えられる。前記静電的に結合した凝集粒子の形態は、凝集段階での温度 (樹脂の Tg 未満)、凝集の時間及び剪断力を調整することによって制御しうる。凝集の時間を長くすること及び／又は温度を上昇すること及び／又は剪断力を加えることにより、凝集した粒子内にサブミクロン粒子がより密に詰まり、その結果、より均一なトナー粒子を形成する。その逆では粒子はより高いフラクタル寸法の (ゆるく詰まった) 形状となり、加熱することによっていくつかの空隙や孔を有する粒子を形成することになる。静電的に結合した凝集体の形成物は、次に樹脂 Tg を超える加熱により融合物となる。加熱段階において、凝集した粒子の成分は互いに融着して複合体トナー粒子を形成すると考えられる。該融合ステップ (iv) は、トナー粒子の形態に影響を有する。融合温度、加熱時間の如きファクターは、ポリマー樹脂の熔融流動特性

と同様に、トナー粒子の形態に寄与する。融合温度の上昇及び／又は加熱時間の延長によって、トナー粒子の形態は、「でこぼこ」の構造から滑らかな表面へと調整することができる。形態はさらに、樹脂の熔融流動特性にも依存し、該特性は、樹脂のタイプ、その分子量、T_g、架橋度、可塑剤の存在等と密接に関連している。さらに、ポリマー樹脂の熔融流動特性を増加することにより、ここに述べた如く、粒子の形態は「でこぼこ」から滑らかな、且つ、球状へと変化しうる。他の具体例においては、本発明は、初めにヘリオゲンブルー（HELIOGEN BLUE：商標）やホスタパールピンク（HOSTAPERMPINK：商標）の如き顔料をベンザルコニウムクロライド〔サニゾールB-50（SANIZOL B-50：商標）〕の如きカチオン界面活性剤を含む水性混合物中に、ブリンクマン ポリトロン

（Brinkmann Polytron）、マイクロ流動化装置（microfluidizer）又はソニケーター（sonicator）の如き高剪断力デバイスを用いて分散すること、その後、この混合物を、ポリ（スチレン-ブタジエン-アクリル酸）、ポリ（スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸）又はプリオトーン（PLIOTONE：商標）即ち、ポリ（スチレン-ブタジエン）の如き樹脂粒子であって、例えば、ブロックハーベンナノサイザー（Brookhaven Nanosizer）で測定した体積平均粒径が約0.01～約0.5 μ mであるようなものを、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、例えば、ネオゲン R（NEOGEN R：商標）又はネオゲン SC（商標）の如きアニオン界面活性剤及びアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、例えば、イゲパール CA897（IGEPAL CA897：商標）又はアンタロック 897（ANTAROX 897：商標）の如き非イオン界面活性剤溶液を含む水性界面活性剤溶液中に懸濁したラテックスとともに剪断力を加え、それによって、樹脂粒子と顔料粒子とが凝集又はヘテロ凝固する；そして、1～約24時間さらに剪断力を加えるか、又は、加熱しながらさらに剪断力を加えるか、又は、例えば、磨砕機（アトリッター）を用いて剪断力を加えるか、又は、例えば、約25℃～約50℃に加熱しながらさらに剪断力を加える等により、サイズが、コールターカウンター（マルチサイザーII）〔Coulter Counter（Multisizer II）〕で測定した平均粒径が約0.5 μ m～約10 μ mの範囲であり、形態が、ぶどうの房状からゆるやかに又は密に集合した薄片状までの範囲である。ここに、その凝集体の形態を温度、剪断力、時間で制御することができる静電的に結合した凝集体を形成するのである。その後、樹脂T_g（T_gは約50℃～約80℃の範囲である）を約5℃～約50℃超えるように加熱して、融合温度、融合時間及び樹脂の熔融流動特性によって制御された形態を有する重合体と顔料粒子との粒子合体又は融合が起こる。それに引き続き、界面活性剤を

除去するために、例えば、温水で洗浄し、そして、トナー粒子を乾燥して、例えば、平均堆積粒径にて1～12 μ mの如き様々な粒子径を有する、樹脂と顔料とから構成されたトナー粒子を得ることができる。前記トナーは、特に、優れた線及びべた解像度を有し、カラー画像の現像に有用であり、実質的にバックグラウンド汚染がない。

【0002】理論に限定されることは望まないが、融合やヘテロ凝固は、顔料及び顔料上に吸着したカチオン界面活性剤を含む顔料混合物と、樹脂粒子及び樹脂粒子上に吸着したアニオン界面活性剤を含む樹脂混合物との中和によって起こると考えられる。時間、剪断力及び温度の如き融合段階の条件に依存して、サブミクロン樹脂粒子及び含量粒子は、凝集体中で一層に密に又はゆるく充填され、これは凝集体の最終形態に寄与する因子となる。その後、凝集体を、例えば、その樹脂T_gを約5℃～約80℃超えるように加熱し、凝集した粒子を熔融するか又は融合して、トナーをポリマー、顔料及び任意的な荷電制御剤の複合体にさせる。凝集した粒子をそのT_g以上に加熱する（ステップiv）、時間と同様にその融合温度が、ぶどうの房型の形態から完全な球状にいたる範囲のトナー粒子の最終的な形態に影響するであろう。さらには、他の具体例では、イオン性の界面活性剤を、顔料混合物が顔料粒子とアニオン界面活性剤を含み、懸濁された樹脂粒子混合物が樹脂粒子とカチオン界面活性剤を含むように、換えうる；次いで、ここに記載された如き確定されたステップを行って、剪断力を付与しながら電荷の中和による融合をさせ、それによって攪拌と加熱（樹脂T_g未満）により静電的に結合した凝集粒子を形成し、その後、凝集体が形成された時に、樹脂T_gを超える加熱を行い、安定したトナー複合粒子を形成する。

【0003】具体例において本発明の方法に関する重要な点は、剪断時間、剪断速度並びに剪断温度、及び、凝集温度並びに時間を制御することである。なぜならば、このファクターは凝集した粒子の形態に主に寄与するものであり、一層密に或いはゆるく充填された凝集体を生起するからである。融合若しくは樹脂のT_gを超える加熱（ステップiv）の温度及び時間の制御は重要である。なぜなら、これらファクターは最終的なトナー粒子の形態に多大な影響を与える。即ち、樹脂のT_gを約5℃～約50℃超えて加熱する時間を約1時間から約4時間に増加すること、及び／又は、融合時間を約1時間から約4時間に増加することにより、粒子の形態を「でこぼこ」から、滑らかに調製することができるからである。トナー粒子の形態に影響を与える他のファクターは凝集した樹脂の熔融流動特性であり、熔融流動特性を約2g/10分から約10g/10分に増加すると、トナー粒子の表面が「でこぼこ」から滑らかな球状に変化しうる。熔融流動性に寄与する一つのファクターは、樹

脂のタイプ、例えば、ポリエステル、ポリスチレン／ブタジエン又はポリスチレン／アクリレート、樹脂の分子量、そのTg、架橋度及び約1重量%から約20重量%の量のポリビニルブチラルの如き可塑剤の存在である。

【0004】本発明に従って製造されるトナー粒子は、約120℃から約150℃の如き低溶着温度での使用が可能であり、このため、紙のカールを防止又は最低にすることができる。低溶着温度は、紙からの湿分の損失を最低化し、これによって、紙のカールを低減又は除去する。さらに、プロセスカラー用途及び特にピクトリアル（絵入りの）カラー用途において、トナーの紙に対する光沢合わせが強く要望されている。光沢合わせ（gloss matching）は、トナー画像の光沢を紙の光沢に適合することをいう。

【0005】前記のトナーの紙に対する適合は、7μm未満、好ましくは、5μm未満、例えば、トナー層の積層高さが低いと考えられるような約1〜約4μmの小粒径のトナーによって達成しうる。

【0006】本発明によって、トナー粒子の形態の調整を達成することができ、例えば、卓越したトナー流動性に要望される選択された優れた形態及びトナー粒子の優れた電荷特性を可能とする。さらに、樹脂が顔料とともに熔融混練されるか押出される汎用の製造方法においては、微細化及び微粉碎されたトナー粒子は、体積平均粒径が約10μmから約20μmであり、約1.4から約1.7という広い幾何学的粒度分布（GSD）をもたらす。そのような方法においては、前記の如きトナーを通常、約1.2から約1.4という幾何学的粒度分布を達成するために、分級処理に付す必要がある。さらに、前記の如き汎用の方法においては、分級後は低いトナー収率しか得られないであろう。一般的に、平均粒子サイズ直径が約11μmから約15μmのトナーを製造すると、分級後のトナー収率は約70%から約85%となる。さらに、粒子サイズが約7μmから約11μmのさらに小さいトナーを製造すると、分級後には、約50%から約70%の如きより低い収率となる。本発明の方法によれば、具体例において例えば、約3μmから約9μm、好ましくは約5μmのごとき小平均粒径のトナーが分級プロセスを経ずに得られ、さらに、約1.16から約1.30、好ましくは約1.16から約1.25の如き狭い幾何学的粒度分布を達成する。また、約90%から約98%の如き高いトナー収率を具体例において達成した。さらに、本発明のトナー粒子製造方法の具体例によって、約3μmから約7μmの小さい粒子サイズのトナーが、トナー樹脂や顔料の如きトナー材料成分の総重量をベースにして、約90%から約98%の如き高い収率において経済的に製造しうる。

【0007】

【従来の技術】米国特許第4,996,127号公報に

は、酸性もしくは塩基性の極性基を有するポリマーの一次粒子と着色剤とを含む二次粒子の結合粒子よりなるトナーが例示されている。前記127号特許のトナー用に選択されたポリマーは、例えば、この特許の第4欄から第5欄を参照するに、乳化重合方法により製造しうる。この127号特許の第7欄には、必要量の着色剤と任意成分の電荷添加剤とを、乳化重合によって得た酸性又は塩基性の極性基を有するポリマーの乳化物と混合することによりトナーを得ることが記載されている。さらに、第9欄の第50〜55行目には、乳化物樹脂中にアクリル酸の如き極性のモノマーが必要であり、例えば、アクリル酸極性基を使用することなくトナーの製造が達成しがたいことが記載されている。米国特許第4,983,488号公報には、重合しうるモノマーの重合によるトナーの製造方法が例示されており、ここでは重合しうるモノマーを着色剤及び／又は磁性粉末の存在下で乳化することにより分散させて主たる樹脂成分を作成し、次いで得られた重合液の凝集を凝集後の液体における粒子がトナーに適する寸法を有するように行う。この米国特許の第9欄には、1〜100、特に3〜70の凝集粒子が得られることが示されている。この方法は従って、例えば、無機硫酸マグネシウムのような凝集剤の使用に関し、広いGSDを有する粒子の形成をもたらす。同様に、例えば、好ましくないGSDという前記問題点が生じ、したがって低収率をもたらす分級が必要とされ、これについては米国特許第4,797,339号公報のような他の従来技術に示され、ここには樹脂乳化重合によるトナーの製造方法が開示され、米国特許第4,996,127号と同様に反対電荷の極性樹脂が選択され、本発明におけるような凝集は開示されていない。さらに、米国特許第4,558,108号公報には、特有の懸濁重合によって得られるスチレンとブタジエンのコポリマーの製造方法が記載されている。他の関連する先行技術として、米国特許第3,674,736号公報、同第4,137,188号公報及び同第5,066,560号公報がある。

【0008】本明細書に記載された方法は、ここに記載の如く、狭い粒子サイズ分布であって、特にゼログラフィ用途のために調整しうる所望の形態を有する、狭い粒度分布を有するトナー微粒子の効果的な製造を含む幾つかの利点を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ゼログラフィプロセスにおける現像システムに耐えるために長期間にわたる機械的な安定性を有するトナー、及び、一層球状で、一層密に充填されたトナー粒子が要望されている。帯電の観点からは、でこぼこタイプのトナー形態が好ましく、トナー流動性の観点からは球状粒子が好ましいと考えられる。これらの及び他の利点は、本発明の方法によって達成され、さらに詳細にはこれらプロセスはトナー粒子の

形態を改良又は調整する方法を提供することである。この形態の調整は、約 20 g/10 分から約 50 g/10 分の如き望ましい熔融流動特性を有する適当な重合性材料を選択することと同様に、温度、時間及び剪断力の如きプロセス条件を調整することによって達成する。

【0010】本発明の目的は、例えば、優れた顔料分散性及び狭い GSD を有し、且つ、制御された即ち予め選択されたトナー粒子形態を有する黒色又はカラートナー組成物を直接製造する簡単で、経済的な製造法を提供することにある。

【0011】本発明のさらなる目的は、平均粒子体積直径が約 1 μm から約 20 μm の間で、好ましくは約 1 μm から約 7 μm であり、コールターカウンターで測定したとき約 1.2 から約 1.3、好ましくは約 1.16 から約 1.25 の狭い GSD を有するトナーの製造方法を提供することにある。

【0012】本発明のさらなる目的は、「ぶどうの房状」から、「ラズベリー状」、「カリフラワー状」、「薄片状」、「ポテト状」さらに完全な「球状」にいたる広い範囲で制御される形態を有するトナーの製造方法を提供することにある。

【0013】本発明のさらなる目的は、凝集した樹脂粒子の熔融流動特性によって制御する形態を有するトナー組成物の製造方法を提供することにある。

【0014】本発明のさらなる目的は、紙のカールが全く無いか、或いは低くなるトナー組成物の製造方法を提供することにある。

【0015】本発明のこれらの及び他の目的は、トナーの提供とその方法により、具体例において解決された。本発明の具体例において、改良された凝集又はヘテロ凝固及び融合プロセスによるトナー組成物の経済的な直接製造の方法が提供される。そして、その製造方法において融合の温度、樹脂 Tg を超える加熱、融合の時間、凝集の温度及び時間、剪断時間及び剪断速度、さらに、樹脂の熔融流動特性が、最終的なトナー粒子の形態のタイプに寄与する主要なファクターである。

【0016】

【課題を解決するための手段】具体例において、本発明は、以下の工程を含むトナー組成物の製造方法に関し、初めに、例えば、リーガル 330 (REGAL 330: 登録商標) のようなカーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン又はローダミン B (RHODAMINE B: 商標) 型の一種又は複数種の顔料とベンザルコニウムクロライドの如きカチオン界面活性剤とを含む水性混合物を、ブリンクマン ポリトロン、ソニケーター、マイクロ流動化装置又は磨砕機の如き高剪断力装置を用いて分散すること、その後、この混合物を、ポリ(スチレン-コ-ブタジエン-コ-アクリル酸)、ポリ(スチレン-コ-ブチルアクリレート-コ-アクリル酸) の如き樹脂粒子を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナ

トリウムの如きアニオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤溶液を含む水性界面活性剤混合液中に含む懸濁した樹脂混合物(該分散された樹脂混合物中の粒子サイズが約 0.01 ~ 約 0.5 μm の範囲にある)とともにブリンクマン ポリトロン又は磨砕機の如き剪断力装置を用いて剪断力を加え、樹脂粒子上に吸着したアニオン界面活性剤と、顔料粒子上に吸着した反対の電荷のカチオン界面活性剤との中和によって、樹脂粒子と顔料粒子との凝集又はヘテロ凝固をもたらす;そして、樹脂 Tg 未満、例えば、樹脂 Tg よりも 40°C から 5°C 低い温度に加熱しながら、機械的攪拌機を用いて 250 ~ 500 rpm でさらに攪拌するか、又は、例えば、磨砕機を用いてさらに剪断力を加えるか、又は、加熱しながらさらに剪断力を加え;そして、ぶどうの房状からフレーク状にわたる形態を有し、サイズが約 0.5 μm ~ 約 10 μm の範囲である静電的に安定した凝集体を形成する。引き続き、樹脂 Tg を超える、例えば、樹脂 Tg より 5 ~ 50°C 高い温度で加熱して、樹脂と顔料粒子とを融合させ、ラズベリー状、カリフラワー状、フレーク状、ポテト状から球状にわたる形態のトナー粒子を達成させる。融合温度及び/又は融合時間の変化によってトナー粒子の形態を調整する。引き続き、例えば、温水で洗浄して界面活性剤を除去し;そして、例えば、アエロマチック流動床乾燥機 (Aeromatic fluidbed dryer)、フリーズドライヤー (凍結乾燥機)、又は、スプレードライヤー (スプレー乾燥機) 等を使用して乾燥し、このようにして、樹脂と顔料とを含み、ラズベリー状、カリフラワー状、フレーク状、ポテト状及び球状の如き様々な粒子形態を有するトナー粒子が得られる。

【0017】本発明の具体例は、樹脂と顔料とを含むトナー組成物の製造方法であって、(i) 顔料、イオン性界面活性剤及び任意成分として荷電制御剤で構成された顔料分散体を水中で製造し、(ii) 前記顔料分散体を、サブミクロンサイズの樹脂粒子、前記イオン性界面活性剤と逆の電荷極性を有する対イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤とを含むポリマーラテックスと共に剪断し、それによって、顔料、樹脂、荷電制御剤で形成された粒子の凝集又はヘテロ凝固が起こり、水及び界面活性剤中に固形物の均一な分散物を形成し、(iii)

(a) 前記剪断力を加えた配合物を連続的に攪拌して、ぶどう状の形態の静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成するか、又は、(iii) (b) 前記剪断力を加えた配合物を、連続的に攪拌且つ加熱して、ぶどう状の形態の静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成するか、又は、(iii) (c) 前記配合物に追加時間の剪断力を加えて、十分に充填された静電的に結合した凝集体を形成するか、又は、(iii) (d) 前記配合物に加熱しながら剪断力を加えて、フレーク状の形状の凝集した粒子を形成し、(iv) 静電的に結合した凝集体粒子を、該樹脂粒子の Tg よりも 5°C ~ 50°C 高い温度 (樹

脂のTgは50℃～80℃の範囲である)に、約30分間～約10時間にわたって加熱し、高分子樹脂及び顔料を含有し、所望の形態を有するトナーの融合した粒子を提供し、(v)前記トナー粒子を、ろ過によって、水と界面活性剤から分離し、そして、(vi)前記トナー粒子を、乾燥する、ことを含む制御された粒度及び形態を有するトナー粒子組成物の製造方法、或いは、(i)顔料、イオン性界面活性剤及び任意成分として荷電制御剤で構成された顔料分散体を水中で製造し、(ii)前記顔料分散体を、サブミクロンサイズの樹脂、前記イオン性界面活性剤と逆の電荷極性を有する対イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含む負に荷電されたポリマーラテックスと共に剪断し、それによって、顔料、樹脂、荷電制御剤粒子から形成された粒子の凝集又はヘテロ凝固させ、水及び界面活性剤中に均一な固体分散物を形成し、(iii)(a)前記剪断力を加えた配合物を連続的に攪拌し且つ加熱して、静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成するか、又は、(iii)(b)前記配合物にさらに剪断力を加えて、静電的に結合し、十分に充填した(詰まった)凝集体を形成するか、又は、(i)ii)(c)前記配合物に加熱しながら連続的に剪断力を加えて、凝集したフレーク状の粒子を形成し、(iv)形成した静電的に結合した凝集体粒子を、該樹脂粒子のTgよりも高い温度に加熱し、トナーの融合した粒子をもたらし、(v)前記トナー粒子を、ろ過によって、水と界面活性剤から分離する、ことを含む制御されたサイズ及び形態を有するトナー粒子組成物の製造方法である。

【0018】さらに、本発明の具体例は、以下の工程を含むトナー組成物の製造方法を含む。即ち、(i)顔料及びイオン性界面活性剤で構成された、陽電荷された顔料分散体を水中で製造し、(ii)前記顔料分散体を、平均体積粒径が約0.05から約1μmであるサブミクロンサイズの樹脂、前記イオン性界面活性剤と逆の電荷極性を有する対イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含むポリマーラテックスと共に剪断力を加え、それによって、顔料、樹脂粒子から形成された粒子の凝集又はヘテロ凝固させ、水及び界面活性剤中に均一な固体分散物を形成し、(iii)(a)前記剪断力を加えた配合物を継続的に攪拌及び加熱して、ぶどう状の形態の静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成するか、又は、(iii)(b)前記配合物に剪断力を加えて、静電的に結合し、密に充填された凝集体を形成するか、又は、(iii)(c)前記配合物に加熱しながら剪断力を加えて、フレーク状の凝集した粒子を形成し、(iv)静電的に結合した凝集体粒子を、該樹脂粒子のTgよりも高い温度に加熱し、所望の形態を有するトナーの融合した粒子を得る。

【0019】さらに、具体例において本発明は、以下の工程を含むトナー組成物の製造方法に関する。即ち、

(i)イオン性顔料配合物を、トナーの約2～約10重量%の、リーガル330の如きカーボンブラック、ホスタパーンプピンク、PVファストブルーの如き顔料を、花王社から入手可能なサニゾールB-50又はアルカリルケミカルズ(Alkaril Chemicals)社から入手可能なミラポール(MIRAPOL:商標)のようなジアルキルベンジルジアルキルアンモニウムクロライドの如きカチオン界面活性剤を水の約0.5～約2重量%含む水性混合物中に、プリンクマン ポリトロン又は、イカ(IKA)ホモジナイザーの如き高剪断力デバイスを用いて、約3000回転/分～約10000回転/分のスピードで、約1分間～約120分間、又は、ボールベアリングを有する磨砕機を用いて、分散すること、(ii)前記イオン性顔料配合物を、例えば、ポリ(スチレン-コ-ブチルアクリレート)、プリオトーン又はポリ(スチレン-コ-ブタジエン)と、水に対して約0.5～約2重量%のドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸、又はネオゲン Rのようなアニオン界面活性剤の如き対イオン性界面活性剤と、水に対して約0.5～約3重量%のポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールノニルフェニルエーテル又はガフ化学社(GAF Chemical Company)から入手可能なイゲパールCA897(IGEPAAL CA897:商標)の如き非イオン界面活性剤溶液とを含む樹脂粒子の水性懸濁液に加え、ここに該樹脂粒子は水性配合物中に約0～約80重量%の如き様々な有効量で存在し、該樹脂ラテックス粒子の体積平均粒径は約0.1～約3μmであり、これによって、顔料、荷電制御剤及び樹脂粒子が凝集又はヘテロ凝固を起こし、(iii)前記配合物を水で、水中の固形物量が約50～約15重量%になるまで希釈し、(iv)得られた凝集体配合物をプリンクマン ポリトロン又は、IKAホモジナイザーの如き高剪断力デバイスを用いて、約3000回転/分～約10000回転/分のスピードで、約1分間～約120分間均質化するか、又は、ボールベアリングを有する磨砕機を用いて、100～400回転/分のスピードで、2時間～64時間均質化して、ラテックスと顔料との均質配合物を得て、さらに機械的攪拌機を用いて250～500rpmで攪拌するか、又は、例えば、樹脂Tgよりも20℃から5℃低い、35℃～50℃の温度に加熱しながら、さらに攪拌するか、又は、例えば、約20～約400rpmで磨砕機内でさらに剪断力を加えるか、又は、例えば、樹脂Tgよりも20℃から5℃低い温度に加熱しながら、さらに剪断力を加えることにより、平均体積粒径が約0.5μm～約15μmの静電的に安定した凝集体を形成し、(v)ステップ(iv)で形成した凝集体を安定化させるために、追加のアニオン界面活性剤又はノニオン界面活性剤を水の約0.5～約5重量%添加し、静電的に結合した複合粒子を約60℃～約95℃に約60分間～約600分間にわたり加熱して、コーンターカウンタ

一で測定した平均粒径が約 $3\mu\text{m}$ ～約 $20\mu\text{m}$ であり、幾何学的サイズ分布が約1.2～約1.3であり、形態が、ぶどうの房状から薄片状、カリフラワー状、ラズベリー状、ポテト状から球状にわたるような、トナーサイズ化された粒子を形成し；そして、(vi) トナーサイズ化された粒子を、洗浄、ろ過、乾燥により単離し、それによって、所望の形態を有し、樹脂と顔料とから構成された複合トナー粒子を提供する。流動性を改良するための流動添加剤及び電荷特性を改良するための電荷添加剤を形成されたトナーとともに混合することによって任意に添加することができ、それら添加剤には、アエロジル(AEROSILS:登録商標)又はシリカ、錫、チタン等の金属酸化物、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸の金属塩を含み、添加物は、トナーの約0.1～約10重量%の如き様々な有効量で存在する。

【0020】顔料分散体を得る一つの方法は、利用される顔料の形態に依存することになる。いくつかの例においては、湿潤ケーキ状又は水分を含む濃縮化形状で得られ流顔料は、ホモジナイザーや攪拌を用いて容易に分散しうる。他の例においては、顔料は乾燥形状で得られ、その場合、水中への分散は、例えば、M-110マイクロ流動化装置を用いて、顔料分散体が流動化装置のチャンパーに1～10回通過するように、流動化によって実行するか、又は、ブランソン700超音波処理機(Branson 700 sonicator)の如き装置を用いて超音波処理により実行することが好ましく、その際、前記イオン性又は非イオン性界面活性剤の如き分散助剤の任意の付加成分とともに実行することが好ましい。

【0021】具体例において、本発明は、制御された粒度と形態を有するトナー組成物の製造方法で、以下の工程を含むものに関連する：即ち、(i) 顔料、イオン性界面活性剤及び任意成分として荷電制御剤で構成された顔料分散体を水中で製造し、(ii) 前記顔料分散体を、樹脂粒子、前記イオン性界面活性剤と逆の電荷極性を有する対イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤とを含むラテックス配合物と共に剪断力を加え、それによって、顔料、樹脂及び荷電制御剤から形成された粒子を凝集又はヘテロ凝固させ、水及び界面活性剤中に均一な固形物分散物を形成し、(iii) (a) 前記剪断力を加えた配合物を連続的に攪拌して、ぶどう状の形態の静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成するか、又は、(iii) (b) 前記剪断力を加えた配合物を、連続的に攪拌且つ加熱して、ぶどう状の形態の静電的に結合したトナーサイズの凝集体を形成するか、又は、(iii) (c) 前記配合物に追加時間の剪断力を加えて、十分に集合した静電的に結合した凝集体を形成するか、又は、(iii) (d) 前記配合物に加熱しながら剪断力を加えて、フレック状の形状の凝集した粒子を形成し、(iv) 静電的に結合した凝集体粒子を、該樹脂粒子のTgよりも 5°C ～ 50°C 高い温度(樹脂のTgは 50°C ～

80°C の範囲である)に、加熱し、重合体樹脂、顔料及び任意成分としての荷電制御剤とから構成され、機械的に安定で、形態上有用なトナー粒子をもたらす、(v) 前記トナー粒子を、ろ過によって、水から分離し、(vi) 前記トナー粒子を、乾燥する。

【0022】本発明の方法につき選択される樹脂もしくはポリマーの例は公知のポリマー、例えば、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(パラ-メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メタ-メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(α -メチルスチレン-ブタジエン)、ポリ(メチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(プロピルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルメタクリレート-ブタジエン)、ポリ(メチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(エチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(プロピルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(ブチルアクリレート-ブタジエン)、ポリ(スチレン-イソブレン)、ポリ(パラ-メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メタ-メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(α -メチルスチレン-イソブレン)、ポリ(メチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(エチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(プロピルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(ブチルメタクリレート-イソブレン)、ポリ(メチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(エチルアクリレート-イソブレン)、ポリ(プロピルアクリレート-イソブレン)、及び、ポリ(スチレン-ブタジエン-アクリル酸)、ポリ(スチレン-ブタジエン-メタクリル酸)の如きターポリマー、グッドイヤー(Goodyear)社から入手しうるプリオトン(PLIOTON E:商標)、ポリエチレン-テレフタレート、ポリプロピレン-テレフタレート、ポリブチレン-テレフタレート、ポリペンチレン-テレフタレート、ポリヘキシレン-テレフタレート、ポリヘプタレン-テレフタレート、ポリオクタレン-テレフタレート、ポリライト(POLYLITE:商標)〔ライヒホルド・ケミカル・インコーポレーション社(Reichhold Chemical Inc.)〕、プラストホール(PLASTHALL:商標)〔ローム・アンド・ハース社(Rohm &Hass)〕、サイガル(CYGAL:商標)〔アメリカン・シアナミド社(American Cyanamide)〕、アラムコ(ARMCO:商標)〔アラムコ・コンポジット社(Armco Composites)〕、セラネックス(CELANEX:商標)〔セラニーズ・エング社(Celanese Eng)〕、ライナイト(RYNITE:商標)〔デュポン社(DuPont)〕、スチポール(STYPOL:商標)を包含する。一般に各具体例にてスチレンアクリレート、スチレンブタジエン、スチレンメタクリレートもしくはポリエステルとしうる選択される樹脂は、例えば、トナーに対し約85重量%～約98重量%のような種々の有効量で存在させることができ、たとえばブルツ

クハーベン・ナノサイザー粒子分析装置で測定して平均体積直径にて約0.01~約1 μ mのような小さい平均粒子寸法を有することができる。

【0023】本発明の方法につき選択される樹脂は好ましくは乳化重合技術により製造され、この種の方法に用いるモノマーはたとえばスチレン、アクリレート、メタクリレート、ブタジエン、イソブレン及び必要に応じ酸性もしくは塩基性オレフィン系モノマー、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアルキルもしくはトリアルキルアクリルアミドもしくはメタクリルアミドの第四級アンモニウムハロゲン化物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロライド等とすることができる。酸性もしくは塩基性基の存在は任意であり、この種の基は重合体樹脂に対し約0.1~約10重量%の種々の量で存在させることができる。乳化重合により樹脂粒子を製造する場合は、例えば、ドデカンチオール(1~10%)又は四臭化炭素のような公知の連鎖移動剤も約1~約10%の如き有効量で選択することができる。約0.01~約3 μ mの樹脂粒子を得るための他の方法は、たとえば米国特許第3,674,736号(これを援用して本文の記載の一部とする)に開示されたようなポリマー微小懸濁法又は同時継続している米国特許出願第921,165号に記載のようなポリマー溶液微小懸濁法から選択することができる。例えば、トナーに対し約1~約25重量%の有効量、好ましくは約1~約15重量%の量にてトナー中に存在させる各種公知の選択しうる着色料もしくは顔料はリーガル330(登録商標)、リーガル660(登録商標)、リーガル400(登録商標)、リーガル400R(登録商標)及びリーガル330R(登録商標)、リーガル660R(登録商標)のようなカーボンブラック、並びに他の均等な黒色顔料を包含する。着色顔料としては、公知のシアン、マゼンタ及び黄色成分を選択することができる。特有の顔料の具体例としては、フタロシアニン、ヘリオゲンブルーL6900(商標)、D6840(商標)、D7080(商標)、D7020(商標)、パイラムオイルブルー(PYLAM OIL BLUE:商標)パイラムオイルイエロー(商標)、ポールウーリッチアンドカンパニー(Paul Uhlich & Company)から入手しうるピグメントブルー1(PIGMENT BLUE 1:商標)、ピグメントバイオレット1(商標)、ピグメントレッド48(商標)、レモンクロームイエローDCC(商標)、オハイオ州トロントのドミニオンカラーコーポレーション(Dominion Color Corporation Ltd.)から入手しうるE. D. トルイジンレッド(E. D. TOLUIDINE RED:商標)及びボンレッドC(BON RED C:商標)、ノバパーミイエローFGL(NOVA perm YELLOW FGL:商標)、

ヘキスト社から入手しうるホスタパーミピンクE(商標)、イーアイデュポンデネモーズ社(E. L. DuPont de Nemours & Company)から入手しうるチンクアーシャマゼンタ(CINQUASIA MAGENTA:商標)一般に、選択しうる着色顔料は、シアン、マゼンタ、又はイエロー顔料である。マゼンタ物質の例は、例えば、2,9-ジメチル-置換キナクリドン及びカラーインデックスで、CI60710 CIディスペーズドレッド15として認定されるアントラキノン染料、カラーインデックスで、CI26050、CIソルベントレッド19として認定されるアゾ染料等を含む顔料として選択しうる。シアン物質の記載された例は、テトラ(オクタデシルスルホアミド)フタロシアニン銅、カラーインデックスで、CI74160 CIピグメントブルーとして列記されるx-銅フタロシアニン顔料、及び、カラーインデックスで、CI69810、スペシャルブルーX-2137として認定されるアントラセンプルー等を含む顔料として選択しうる。また、イエロー顔料の記載された例としては、ジアリライドイエロー、3,3-ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド類、カラーインデックスで、CI12700、CIソルベントイエロー16として認定されるモノアゾ染料、カラーインデックスで、ホロンイエロー(Foron yellow)、CIディスペーズドイエロー33ニトロフェニルアミンスルホンアミド、2,5-ジメトキシ-4-スルホンアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアセトアニリド及びパーマネントイエローFGL等を含む顔料として選択しうる。本発明で選択される顔料は、例えば、トナーに対し約1~約65重量%、好ましくは約2~約12重量%のような種々の有効量にて存在させる。

【0024】トナーはさらに例えば、アルキルピリジニウムハロゲン化物、重硫酸塩、米国特許第3,944,493号;第4,007,293号;第4,079,014号;第4,394,430号及び第4,560,635号(これはジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェート電荷添加剤を有するトナーを例示している)の電荷調節添加剤などの公知の電荷添加剤を、例えば、0.1~5重量%の有効量にて含むこともできる。これらの特許を援用して本文の記載の一部とする。

【0025】各具体例にて、例えば、0.1~約25重量%の量の界面活性剤は、例えば、ローヌ・プーラン社(Rhone-Poulenc)からイゲパールCA-210(登録商標)、イゲパールCA-520(登録商標)、イゲパールCA-720(登録商標)、イゲパールCO-890(登録商標)、イゲパールCO-210(登録商標)、アンタロック890(登録商標)などとして入手しうるジアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールのような非イオン性界面活性剤を包含する。非イオン性界面活性剤の有効濃度は好ましくは各具

体例において、たとえばコポリマー樹脂を製造するために使用するモノマーに対し約 0.01~約 10 重量%、好ましくは約 0.1~約 5 重量%である。

【0026】アニオン界面活性剤の例は例えば、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキルサルフェート類及びスルホネート類、アルドリッチ社 (Aldrich) から入手しうるアビチン酸、花王社から入手しうるネオゲン R (商標)、ネオゲン SC (商標) などである。一般に用いられるアニオン性界面活性剤の有効濃度は、たとえばコポリマー樹脂を製造するために使用するモノマーに対し約 0.01~約 10 重量%、好ましくは約 0.1~約 5 重量%である。

【0027】本発明のトナー及び方法につき選択されるカチオン性界面活性剤の例は例えば、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロマイド、ベンズアルコニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド、C₁₂、C₁₅、C₁₇ トリメチルアンモニウムブロマイド、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化合物、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、アルカリル・ケミカル・カンパニー社から入手しうるミラポール (商標) 及びアルカクワット (商標)、花王ケミカルズ社から入手しうるサニゾール (商標) (塩化ベンザルコニウム) など、並びにそれらの配合物を包含する。この界面活性剤は、たとえば水に対し約 0.1~約 5 重量%のような種々の有効量にて使用される。好ましくは凝集に用いるカチオン性界面活性剤とラテックス製造に用いるアニオン性界面活性剤とのモル比は約 0.5~約 4 の範囲、好ましくは約 0.5~約 2 の範囲である。

【0028】凝集粒子に添加して凝集で得られた粒子寸法及び GSD を「凍結」、すなわち保持する界面活性剤の例は、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキルサルフェート及びスルホネート、アルドリッチ社から入手しうるアビチン酸、花王社から入手しうるネオゲン R (商標)、ネオゲン SC (商標) などのアニオン性界面活性剤から選択しうる。この界面活性剤は、さらに、例えば、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクテルフエールエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアarylエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ローヌ・プーラン社からイゲパール CA-210 (登録商標)、イゲパール CA-520 (登録商標)、イゲパール CA-720 (登

録商標)、イゲパール CO-890 (登録商標)、イゲパール CO-720 (登録商標)、イゲパール CO-290 (登録商標)、イゲパール CO-210 (登録商標)、アンタロックス 890 (登録商標) 及びアンタロックス 897 (登録商標) として入手しうるジアルキルフェノキシポリ (エチレンオキシ) エタノール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、メタロース、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのような非イオン型界面活性剤から選択することもできる。凍結剤又は安定剤として一般に用いられるアニオン性又は非イオン性界面活性剤の有効濃度は、例えば、樹脂ラテックス、顔料粒子、水、イオン性及び非イオン性界面活性剤を含む凝集体配合物の総重量に対し約 0.01~約 10 重量%、好ましくは約 0.5~約 5 重量%である。

【0029】洗浄もしくは乾燥の後にトナー組成物に添加しうる表面添加剤は例えば、金属塩、脂肪酸の金属塩、コロイド状シリカ、それらの混合物などを包含し、これら添加剤は一般に約 0.1~約 2 重量%の量で存在させ、これについては米国特許第 3,590,000 号;第 3,720,617 号;第 3,655,374 号及び第 3,983,045 号を参照することができる。これらの内容を援用して本文の記載の一部とする。好適な添加剤はステアリン酸亜鉛及びデグッサ (Degussa) 社から入手しうるアエロシル R 972 (AEROSIL R 972:登録商標) を包含し、その量は 0.1~2 重量%であり、これら添加剤はたとえば凝集工程の間に添加するか又は形成したトナー生成物に配合することができる。

【0030】現像剤組成物は、本発明の方法により得られたトナーを例えば、鋼、鉄、フェライトなど (米国特許第 4,937,166 号及び第 4,935,326 号参照) の被覆されたキャリアを包含する例えば、約 2~約 8% トナー濃度の公知のキャリア粒子と混合して作成することができる。

【0031】以下の実施例 I 及び II は、トナー粒子の形態を制御するファクターとしての、凝集又は樹脂 Tg (ステップ iv) を超える加熱の温度を例示する。

【0032】

【実施例】

実施例 I

顔料分散物:乾燥した顔料 PV ファストブルー (PV FAST BLUE:商標) 13 g とカチオン界面活性剤アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド [サニゾール B-50 (SANIZOL B-50:商標)] 5.85 g とを水 400 g に超音波プローブを用いて分散した。

【0033】スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸 (82/18/2 部) を下記の如く非イオン/アニオ

ン界面活性剤溶液〔ネオゲン R (NEOGEN R: 商標) / イゲパール CA897 (IGEPAL CA897: 商標)、3%〕中で乳化重合することによってポリマーラテックスを準備した。スチレン352g、ブチルアクリレート48g、アクリル酸8g及びドデカンチオール12gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム: アニオン界面活性剤 (ネオゲン R、活性成分60%を含有する) 9g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル: 非イオン界面活性剤〔アンタロックス897 (商標)、70%活性〕8.6g及び過硫酸アンモニウム: 開始剤4gを溶解した600mlの脱イオン水と混合した。得られた乳化物を、その後、70℃で8時間重合を行った。得られたラテックスは40%の固形物を含有していた。該ラテックス乾燥物のガラス転移温度T_gは、デュボン社製のDSCで測定したところ53.1℃であり、ヒューレットパッカード (Hewlett Packard) 社製のGPCによって決定された分子量は、M_w=20000及びM_n=5800であった。ペン ケム社 (Pen Kem Inc.) 製のレーザージメータ (Laser Zee Meter) で測定したゼータ電位 (ゼータポテンシャル) は-80mVであった。ブロックハーベンBI-90パーティクルナノサイザー (Brookenhaven BI-90 Particle Nanosizer) を用いて測定したラテックスの粒子径は163ナノメートルであった。前記ラテックスを、実施例Iのトナー製造のために、選択した。

【0034】トナーサイズ粒子の製造:

凝集した粒子の製造: サニゾール B-50を5.85g及び脱イオン水400g中に分散したPV ファストブルー13gを、前記ラテックス650gと同時に、脱イオン水600gの入ったSD41連続攪拌デバイス中に加えた。アニオン性のラテックスとカチオン性界面活性剤中の顔料分散体とを、10000rpmで運転される高剪断チャンバーを通して連続的にポンピングすることにより8分間、十分に混合した。この配合物をその後、加熱マントル内に配置され、温度プローブと機械的攪拌翼とを装備した反応釜中に移し、400rpmで攪拌しながら、3日間にわたり、35℃で凝集させた。コールタカウンターで測定した凝集体の直径は以下の通りであった: 平均体積直径 (GDS=1.26) 4.7μm。これら粒子の形状はぶどうの房に類似していた (図1の顕微鏡写真1参照)。

【0035】凝集した粒子の融合-65℃3時間の融合: 凝集の後、反応釜の温度を65℃になるまで上昇し、反応釜の内容物をこの温度において3時間攪拌した。融合したトナー粒子を得た。トナー粒子を温水 (50℃) を用いてろ過によって洗浄し、フリーズドライヤーで乾燥した。得られたトナー粒子は、ポリ (スチレン-コ-ブチルアクリレート-コ-アクリル酸) (95%) 及びシアン顔料 (トナーの5重量%) からなるものであった。乾燥したトナー粒子の収率は98%であつ

た。乾燥トナー粒子の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。SEM顕微鏡写真に示された粒子の形態は、ラズベリーに類似しており、ここでは、サブミクロンの樹脂粒子が一部分は流動的で、互いに融着しており、しかしながら、樹脂粒子は依然として識別可能であった (図2の顕微鏡写真2参照)。

【0036】実施例II

顔料分散物: 乾燥した顔料PV ファストブルー (商標) 13gとカチオン界面活性剤アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド〔サニゾール B-50 (商標)〕5.85gとを水400g中に超音波プローブを用いて分散した。

【0037】スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸 (82/18/2部) を下記の如く非イオン/アニオン界面活性剤溶液〔ネオゲン R (商標) / イゲパール CA897 (商標)、3%〕中で乳化重合することによって、ポリマーラテックスを作成した。スチレン352g、ブチルアクリレート48g、アクリル酸8g及びドデカンチオール12gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム: アニオン界面活性剤 (ネオゲン R、活性成分60%を含有する) 9g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル: 非イオン界面活性剤〔アンタロックス897 (商標)、70%活性〕8.6g及び過硫酸アンモニウム: 開始剤4gを溶解した600mlの脱イオン水と混合した。該乳化物を、その後、70℃で8時間重合を行った。得られたラテックスは40%のポリ (スチレン-コ-ブチルアクリレート-コ-アクリル酸) の固形物及び水60%を含有し、ラテックス乾燥物のT_gは、デュボン社製のDSCで測定したところ53.1℃であり、ヒューレットパッカード社製のGPCによって決定された分子量は、M_w=20000及びM_n=5800であった。ペン ケム社製のレーザージメータで測定したゼータ電位は-80mVであった。ブロックハーベンBI-90パーティクルナノサイザーを用いて測定したラテックスの粒子径は163ナノメートルであった。前記ラテックスを、実施例IIのトナー製造のために、選択した。

【0038】トナーサイズ粒子の製造:

凝集した粒子の製造: サニゾール B-50の5.85g及び脱イオン水400g中に分散したPV ファストブルー13gを、前記ラテックス650gと同時に、脱イオン水600gの入ったSD41連続攪拌デバイス中に加えた。アニオン性のラテックスとカチオン性界面活性剤中の顔料分散体とを、10000rpmで運転される高剪断チャンバーを通して連続的にポンピングすることにより8分間、十分に混合した。この配合物をその後、加熱マントル内に配置され、温度プローブと機械的攪拌翼とを装備した反応釜中に移し、攪拌しながら、3日間にわたり、35℃で凝集させた。コールタカウンターで測定した凝集体の直径は4.7μm (GDS=1.

26)であった。

【0039】凝集した粒子の融合-80℃3時間の融合：凝集の後、反応釜の温度を35℃から80℃に上昇し、反応釜の内容物をこの温度において3時間攪拌した。融合したトナー粒子を得た。トナー粒子を温水（50℃）を用いてろ過によって洗浄し、フリーズドライヤーで乾燥した。得られたトナー粒子は、ポリ（スチレン-コ-ブチルアクリレート-コ-アクリル酸）（95%）及びシアン顔料（トナーの5重量%）からなるものであった。乾燥したトナー粒子の収率は98%であった。乾燥トナー粒子の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。SEM顕微鏡写真に示された粒子の形態は、ポテトに類似しており、そこでは、サブミクロンの樹脂粒子が流動的で、互いに融着しており、樹脂粒子は識別不可能であった（図3の顕微鏡写真3参照）。

【0040】65℃（図2の顕微鏡写真2）及び80℃（図3の顕微鏡写真3）の異なる2つの温度における融着を行うことで得られたこれらの形態を互いに比較した。そして、それらは融合温度（樹脂のT_gを超えて加熱すること）が、粒子形態に影響を与えることを示している。温度の上昇にともなって、最初のでこぼこの表面がより滑らかになり、粒子の形態は最初に観察されたぶどうの房状（T_gを超える温度に加熱されていない凝集した粒子-図1の顕微鏡写真1）から、ラズベリー型の形態（樹脂T_gよりも12℃上まわる加熱により得た）を経て、ポテト型の形態（樹脂T_gよりも27℃上まわる加熱により得た）に変化する。

【0041】実施例IIと実施例IIIとの比較は、トナー粒子の形態を制御するファクターとしての融合（樹脂T_gを超える温度に加熱）の時間を示す。

【0042】実施例III

顔料分散物：乾燥した顔料PVファストブルー（商標）13gとカチオン界面活性剤アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド〔サニゾール B-50（商標）〕5.85gとを水400gに超音波プローブを用いて分散した。

【0043】スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸（82/18/2部）を下記の如く非イオン/アニオン界面活性剤溶液〔ネオゲン R（商標）/イゲパール

CA897（商標）、3%〕中で乳化重合することによってポリマーラテックスを作成した。スチレン352g、ブチルアクリレート48g、アクリル酸8g及びドデカンチオール12gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：アニオン界面活性剤（ネオゲン R、活性成分60%を含有する）9g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル：非イオン界面活性剤〔アンタロックス897（商標）、70%活性〕8.6g及び過硫酸アンモニウム：開始剤4gを溶解した600mlの脱イオン水と混合した。得られた乳化物を、その後、70℃で

8時間重合を行った。得られたラテックスは40%の固形物を含っており、該ラテックス乾燥物のT_gは、デュポン社製のDSCで測定したところ53.1℃であり、ヒューレットパッカード社製のGPCによって決定された分子量は、M_w=20000及びM_n=5800であった。ペン ケム社製のレーザージメータで測定したゼータ電位は-80mVであった。ブロックハーベンBI-90パーティクルナノサイザーを用いて測定したラテックスの粒子径は163ナノメートルであった。前記ラテックスを、実施例IIIのトナー製造のために、選択した。

【0044】トナーサイズ粒子の製造：

凝集した粒子の製造：サニゾール B-50、5.85g及び脱イオン水400g中に分散したPVファストブルー13gの分散液を、前記ラテックス650gと同時に、脱イオン水600gの入ったSD41連続攪拌デバイス中に加えた。アニオン性のラテックスとカチオン性界面活性剤中の顔料分散体とを、10000rpmで運転される高剪断チャンバーを通して連続的にポンピングすることにより8分間、十分に混合した。この配合物をその後、加熱マントル内に配置され、温度プローブと機械的攪拌翼とを装備した反応釜中に移し、3日間にわたり、35℃で凝集させた。コールタカウンターで測定した凝集体の直径は4.7μm（平均体積直径及びGDSは1.26）であった。

【0045】凝集した粒子の融合-80℃1時間の融合：凝集の後、反応釜の温度を35℃から80℃に上昇し、反応釜の内容物をこの温度において1時間攪拌した。融合したトナー粒子を得た。トナー粒子を温水（50℃）を用いてろ過によって洗浄し、フリーズドライヤーで乾燥した。得られたトナー粒子は、ポリ（スチレン-コ-ブチルアクリレート-コ-アクリル酸）（95%）及びシアン顔料（トナーの5重量%）からなるものであった。乾燥したトナー粒子の収率は98%であった。乾燥トナー粒子の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。SEM顕微鏡写真に示された粒子の形態は、ラズベリーに類似しており、そこでは、サブミクロンの樹脂粒子が一部分は流動的で、互いに融着しており、樹脂粒子は識別可能であった（図4の顕微鏡写真4参照）。

【0046】SEM顕微鏡写真3及び4即ち図3及び4には、同じ温度において、1時間対3時間という異なる時間の融合ステップを実行することにより得られた粒子の形態における違いが示されている。これらの形態は融合の時間を増加することにより形態をでこぼこから滑らかな表面へと変化しうることを示している。

【0047】実施例IVは、例えば、室温で凝集する場合の凝集ステップ(iii)において（磨砕機内で）剪断力を加えることによって達成されうる、密に充填したタイプの形態を示す。

【0048】実施例IV

スチレン／ブタジエン／アクリル酸（88／12／2部）を下記の如く非イオン／アニオン界面活性剤溶液〔ネオゲン R（商標）／イゲパール CA897（商標）、3%〕中で乳化重合することによって、ポリマーラテックスを作成した。スチレン176g、ブチルアクリレート24g、アクリル酸4g及びドデカンチオール5gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：アニオン界面活性剤（ネオゲン R、活性成分60%を含有する）4.5g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル：非イオン界面活性剤〔アンタロックス897（商標）、70%活性〕4.3g及び過硫酸アンモニウム：開始剤2gを溶解した300mlの脱イオン水と混合した。該乳化物を、その後、80℃で8時間重合を行った。得られたラテックスは40%固形物を含有し、ラテックス乾燥物のTgは、デュポン社製のDSCで測定したところ52.5℃であり、ヒューレットパッカード社製のGPCによって決定された分子量は、 $M_w=97800$ 及び $M_n=7800$ であった。ペン ケム社製のレーザージメータで測定したゼータ電位は-85mVであった。ブロックハーベンBI-90パーティクルナノサイザーを用いて測定したラテックスの粒子径は167ナノメートルであった。前記ラテックスを、実施例IVのトナー製造のために、選択した。

【0049】トナーサイズ粒子の製造：

凝集した粒子の製造：ホスタパームピンク6g（湿潤ケーキ状）を磨砕機に入れ、水60mlを加えた。顔料は16時間磨砕することにより水中に再分散した。この時点で、前記ラテックス60mlを加え、該配合物を磨砕機内で24時間ボールミルした。この段階でアンタロックス（商標）1gを加え、2時間磨砕を継続した。

【0050】融合した粒子の製造：前記の凝集した粒子をその後、温度プローブと機械的攪拌翼とを装備した反応釜中に移し、水で希釈して、70℃に2時間加熱した。冷却後、ブフナー漏斗上でろ過し、温水で数回洗浄し、フリーズドライヤーで乾燥した。得られたトナー粒子は、ポリ（スチレン-コ-ブタジエン-コ-アクリル酸）（90%）及びマゼンタ顔料（トナーの10重量%）からなるものであった。トナー粒子の収率は95%であった。乾燥トナー粒子の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。SEM顕微鏡写真に示された粒子の形態は、ポテトに類似しており、そこでは、サブミクロンの樹脂粒子が互いに融着しており、それらは識別不可能であった。トナー粒子の表面は極めて滑らかであった（図5の顕微鏡写真5参照）。

【0051】実施例Vは、凝集ステップ(iii)において、樹脂Tg未満の温度に加熱しながら（磨砕機内で）剪断力を加えることによって達成される、フレック状の形態を示す。

【0052】実施例V

スチレン／ブチルアクリレート／アクリル酸（88／12／8部）を下記の如く非イオン／アニオン界面活性剤溶液〔ネオゲン R（商標）／イゲパール CA897（商標）、3%〕中で乳化重合することによって、ポリマーラテックスを作成した。スチレン176g、ブチルアクリレート24g、アクリル酸16g及びドデカンチオール5gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：アニオン界面活性剤（ネオゲン R、活性成分60%を含有する）4.5g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル：非イオン界面活性剤〔アンタロックス897（商標）、70%活性〕4.3g及び過硫酸アンモニウム：開始剤2gを溶解した300mlの脱イオン水と混合した。該乳化物を、その後、80℃で8時間重合を行った。得られたラテックスは40%固形物を含有し、ラテックス乾燥物のTgは、デュポン社製のDSCで測定したところ65℃であり、ヒューレットパッカード社製のGPCによって決定された分子量は、 $M_w=110000$ 及び $M_n=6000$ であった。ペン ケム社製のレーザージメータで測定したゼータ電位は-90mVであった。ブロックハーベンBI-90パーティクルナノサイザーを用いて測定したラテックスの粒子径は151ナノメートルであった。前記ラテックスを、実施例Vのトナー製造のために、選択した。

【0053】トナーサイズ粒子の製造：

凝集した粒子の製造：ホスタパームピンク6g（湿潤ケーキ状）を磨砕機に入れ、水60mlを加えた。顔料は64時間磨砕することにより水中に再分散した。この時点で、前記ラテックス60mlを加え、該配合物を磨砕機内で24時間ボールミルした。この段階でアンタロックス（商標）1gを加え、磨砕機の温度を50℃に上昇し、12時間磨砕を継続した。

【0054】融合した粒子の製造：前記の凝集した粒子をその後、70℃に2時間加熱した。冷却後、ブフナー漏斗上でろ過し、温水で数回洗浄し、フリーズドライヤーで乾燥した。得られたトナー粒子は、ポリ（スチレン-コ-ブタジエン-コ-アクリル酸）（90%）及びマゼンタ顔料（トナーの10重量%）からなるものであった。乾燥トナー粒子の収率は95%であった。乾燥トナー粒子の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。SEM顕微鏡写真に示された粒子の形態は、フレックに類似していた（図6の顕微鏡写真6参照）。

【0055】実施例VIは、凝集した樹脂（ポリエステル）が優れた熔融流動特性を有する、形態が概ね球状であるトナー粒子について示している。

【0056】実施例VI

ポリエステルトナー微細分散物の製造：コポリ〔4,4-イソプロピリデンビスフェノール、エチレンオキシド、1,4-シクロヘキサジメタノールテレフタル酸〕ポリエステル樹脂95%と、マゼンタ顔料5%とか

らなる2〜3 μ mサイズのトナー微粒子をトナー樹脂として用いた。それらの微粒子24gをネオゲンR（商標）0.55g、アンタロックスCA897（商標）0.57gを含む水140mlに、マグネチックスターラーで5分間攪拌しながら超音波で分散した。

【0057】トナー粒子の製造：この分散物を、その後、2分間10000rpmで均質化しながら、60mlの脱イオン水中にカチオン界面活性剤、サニゾールB-50（商標）1gを溶解したものを添加した。その後、該分散物を2分間にわたりポリトロンにかけた。該スラリーを40℃のオイルバス中に配置した反応釜に移し、一晚、18時間攪拌した。次いで、それを1時間で80℃までに加熱した。粒子をろ過し、温水で数回洗浄し、フリーズドライヤーで乾燥した。サンプルのSEMは、非常に滑らかな表面を有する融合したトナー粒子が、ほとんど球状であること示した（図7の顕微鏡写真7参照）。

【0058】実施例VII

顔料分散物：乾燥した顔料ファナルピンク（商標）2.4gをカチオン界面活性剤アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド〔サニゾール B-50（商標）〕0.5gを含む脱イオン水60mlに、水／氷バス内で冷却しながら、超音波プローブを用いて超音波処理することにより分散した。

【0059】スチレン／ブチルアクリレート／アクリル酸（82／18／2部）を下記の如く非イオン／アニオン界面活性剤溶液〔ネオゲン R（商標）／イゲパール CA897（商標）、3%〕中で乳化重合することによってポリマーラテックスを作成した。スチレン352g、ブチルアクリレート48g、アクリル酸8g及びドデカンチオール12gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：アニオン界面活性剤（ネオゲン R、活性成分60%を含有する）9g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル：非イオン界面活性剤〔アンタロックス897（商標）、70%活性〕8.6g及び過硫酸アンモニウム：開始剤4gを溶解した600mlの脱イオン水と混合した。該乳化物を、その後、70℃で8時間重合を行った。得られたラテックスは40%の固形物を含有しており、該ラテックス乾燥物のTgは、デュボン社製のDSCで測定したところ73℃であり、ヒューレットパッカード社製のGPCによって決定された分子量は、Mw=3700及びMn=500であった。ペンケム社製のレーザージメータで測定したゼータ電位は-80mVであった。ブロックハーベンBI-90パーティクルナノサイザーを用いて測定したラテックスの粒子径は163ナノメートルであった。前記ラテックスを、実施例VIIのトナー製造のために、選択した。

【0060】トナーサイズ粒子の製造：

凝集した粒子の製造：前記得られた顔料分散物をプリンクマンホモジナイザーを用いて、10000rpmで2

分間、ポリトロンにかけた。該配合物をその後、ラテックス60mlをきわめてゆっくりと添加しながら、さらに10000rpmで2分間均質化した。該配合物の高い粘度を、水120mlを添加することによって減じた。該サンプルを、攪拌しながら、室温で24時間にわたり凝集させた。

【0061】凝集した粒子の融合：凝集の後、該サンプルを粒子を融合させるために80℃に2時間加熱した。得られたトナー粒子をろ過し、温水を用いて洗浄し、フリーズドライヤーで乾燥した。得られたトナー粒子は、ポリ（スチレン-コ-ブチルアクリレート-コ-アクリル酸）（90%）及びマゼンタ顔料（トナーの10重量%）からなるものであった。粒子の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。SEM顕微鏡写真に示された粒子の形態は、ラズベリーに類似しており、ここでは、サブミクロンの樹脂粒子が単に一部分が流動的で、互いに融着していた。該樹脂粒子は識別可能であった（図8の顕微鏡写真8参照）。

【0062】実施例VIII

顔料分散物：乾燥した顔料ファナルピンク（商標）2.4gをカチオン界面活性剤アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド〔サニゾール B-50（商標）〕0.5gを含む脱イオン水60mlに、水／氷バス内で冷却しながら、超音波プローブを用いて超音波処理することにより分散した。

【0063】スチレン／ブチルアクリレート（アクリル酸不含）（88／12）を下記の如く非イオン／アニオン界面活性剤溶液〔ネオゲン R（商標）／イゲパール CA897（商標）、3%〕中で乳化重合することによってポリマーラテックスを作成した。スチレン352g、ブチルアクリレート48g及びドデカンチオール12gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：アニオン界面活性剤（ネオゲン R、活性成分60%を含有する）9g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル：非イオン界面活性剤〔アンタロックス897（商標）、70%活性〕8.6g及び過硫酸アンモニウム：開始剤4gを溶解した600mlの脱イオン水と混合した。該乳化物を、その後、70℃で8時間重合を行った。得られたラテックスは前記スチレン、ブチルアクリレートの固形物を40%の含有しており、該ラテックス乾燥物のTgは、デュボン社製のDSCで測定したところ73℃であり、ヒューレットパッカード社製のGPCによって決定された分子量は、Mw=60000及びMn=1100であった。ペンケム社製のレーザージメータで測定したゼータ電位は-80mVであった。ブロックハーベンBI-90パーティクルナノサイザーを用いて測定したラテックスの粒子径は167ナノメートルであった。前記ラテックスを、実施例VIIIのトナー製造のために、選択した。

【0064】トナーサイズ粒子の製造：

凝集した粒子の製造：前記得られた顔料分散物をブリンクマンホモジナイザーを用いて、10000rpmで2分間、ポリトロンにかけた。該配合物をその後、ラテックス60mlを添加しながら、さらに10000rpmで2分間均質化した。該サンプルを、攪拌しながら、室温で484時間にわたり凝集させた。

【0065】凝集した粒子の融合：凝集の後、該サンプルを粒子を融合させるために80℃に2時間加熱した。得られたトナー粒子をろ過し、温水を用いて洗浄し、フリーズドライヤーで乾燥した。得られたトナー粒子は、ポリ（スチレン-コ-ブチルアクリレート）（90%）及びマゼンタ顔料（トナーの10重量%）からなるものであった。粒子の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。SEM顕微鏡写真は粒子の形態がカリフラワーに類似していることを示した（図9の顕微鏡写真9参照）。

【0066】固形物とは、水の如き液体ではなく、樹脂、顔料、荷電添加剤等の成分のことをいう。実施例においては、得られたぶどう形状は、改良して本文に記載の粒子の如く、ラズベリー状、ポテト状、又は、最終的には球状の粒子を形成しうる。

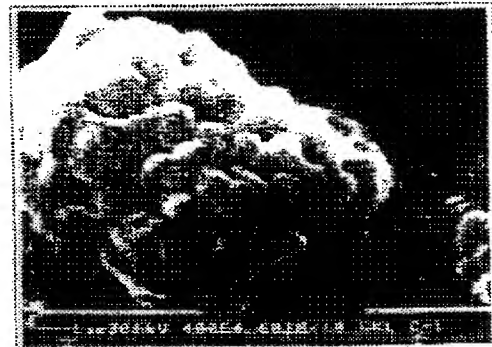
【0067】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、優れた顔料分散性及び狭いGSDを有し、制御された又は予め選択さ*

【図1】



【図2】



*れたトナー粒子形態を有する黒色又はカラートナー組成物を直接、簡単に、高収率で、経済的に製造することができる。

【0068】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の製造方法によって得られたぶどうの房状粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図2】本発明の実施例1の製造方法によって得られたトナー粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図3】本発明の実施例2の製造方法によって得られたトナー粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図4】本発明の実施例3の製造方法によって得られたトナー粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図5】本発明の実施例4の製造方法によって得られたトナー粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図6】本発明の実施例5の製造方法によって得られたトナー粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図7】本発明の実施例6の製造方法によって得られたトナー粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図8】本発明の実施例7の製造方法によって得られたトナー粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

【図9】本発明の実施例8の製造方法によって得られたトナー粒子の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

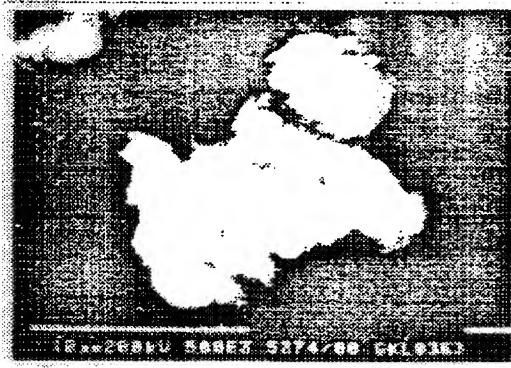
【図3】



【図4】



【図5】



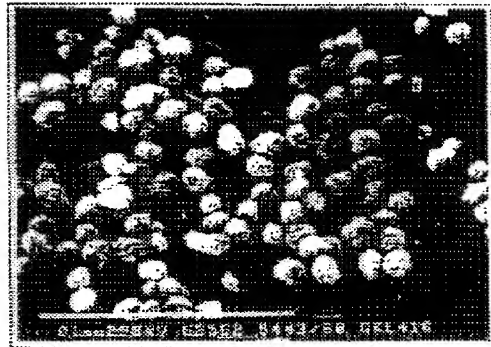
【図6】



【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 ラジ ディ、パテル
カナダ国 エル6エイチ 3エル2 オン
タリオ州オークヴィル ペン ストリート
2051